

PRODUCTION OF POWDERY STARTING MATERIAL FOR YTTRIUM ALUMINUM GARNET

Patent Number: JP10101334
Publication date: 1998-04-21
Inventor(s): YANAGIYA TAKAKIMI; YAGI HIDEKI; IMAGAWA MORITERU
Applicant(s): KOUNOSHIMA KAGAKU KOGYO KK
Requested Patent: ☐ JP10101334
Application Number: JP19960274166 19960924
Priority Number(s):
IPC Classification: C01F17/00; C04B35/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain powdery starting material for yttrium aluminum garnet having satisfactory dispersibility and giving a transparent sintered compact by adding an org. hydroxy acid to aq. soln. of mineral acid salts of Y and Al mixed in such a ratio as to give a garnet compsn., neutralizing the soln. with urea and calcining the resultant precipitate.

SOLUTION: An org. hydroxy acid, one of precursor is added to an aq. soln. of mineral acid salts of Y and Al mixed in such a ratio as to give a garnet compsn., the soln. is neutralized with urea and the resultant precipitate is calcined to produce the objective powdery starting material for yttrium aluminum garnet(YAG) having satisfactory dispersibility and high sinterability and giving a transparent sintered compact. Since sulfuric acid is not used, environmental problem due to gaseous SO₂ is not caused at the time of firing. Lactic acid or tartaric acid may be used as the org. hydroxy acid and this acid is added by an amt. (mol) 0.1-5 times the total concn. of Y and Al ions.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101334

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

B

C 0 4 B 35/44

H 0 1 S 3/16

// H 0 1 S 3/16

C 0 4 B 35/44

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-274166

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月24日

(71) 出願人 390036722

神島化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目2番7号

(72) 発明者 柳谷 高公

大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島
化学工業株式会社内

(72) 発明者 八木 秀喜

大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島
化学工業株式会社内

(72) 発明者 今川 盛輝

大阪市中央区高麗橋4丁目3番7号 神島
化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 塩入 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 イットリウムアルミニウムガーネット原料粉末の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 イットリウム塩とアルミニウム塩との混合比がガーネット組成となるように混合した鉍酸塩の水溶液に、金属イオンの合計量に対してモル比で0.1~5.0倍量の乳酸や酒石酸、あるいはこれらの塩を添加し、尿素で中和して沈澱させる。得られた沈澱を仮焼し、イットリウムアルミニウムガーネット原料粉末とする。

【効果】 硫酸を用いずに、凝集が少なく分散性が良い焼結性に優れたYAG微粉末を製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 イットリウム塩とアルミニウム塩との混合比がガーネット組成となるように混合した鉍酸塩の水溶液を、尿素で中和して沈澱を生成させ、得られた沈澱を仮焼してイットリウムアルミニウムガーネット原料粉末とする方法において、前記鉍酸塩水溶液中に、有機ヒドロキシ酸及びその前駆体からなる群の少なくとも一員の物質を含有させたことを特徴とする、イットリウムアルミニウムガーネット原料粉末の製造方法。

【請求項2】 前記有機ヒドロキシ酸及びその前駆体からなる群の少なくとも一員の物質の濃度を、イットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計濃度に対するモル比で0.1～5.0倍としたことを特徴とする、請求項1のイットリウムアルミニウムガーネット原料粉末の製造方法。

【請求項3】 前記有機ヒドロキシ酸及びその前駆体からなる群の少なくとも一員の物質を、乳酸及び酒石酸とこれらの塩からなる群の少なくとも一員の物質としたことを特徴とする、請求項1のイットリウムアルミニウムガーネット原料粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】本発明は、レーザー用発振子、放電ランプ用エンベロープ、サファイヤ代替用窓材、装飾品等に用い得る、透光性のイットリウムアルミニウムガーネット（YAG）セラミックスの製造に有用なYAG原料粉末の製造方法に関する。なおYAGの組成は $Y_3Al_5O_{12}$ で、理論密度は 4.55 g/cm^3 である。

【0002】

【従来技術】透光性YAGセラミックスの製造方法としては、これまでにホットプレスによるもの（米国特許：3767, 745）や、酸化物微粉末のボールミル混合とCIP成形（静水圧成形）による直接焼結法（特開平3-218963号）が開示されている。ホットプレス法では、装置が高価なうえ量産性に乏しく、またセラミックスの重要な特徴である複雑形状品の製造が困難である。酸化物微粉末混合法では透光性の良い焼結体が得られるが、反応性を増し、かつ混合時の比重差によるイットリアとアルミナとの分離を抑制するため、イットリアの超微粉末を用いる必要がある。このためイットリアとアルミナを別々に製造する必要がある。また超微粉末を用いるため成形密度が低く、その結果、焼結時の収縮が増加し、寸法精度が要求される用途への適用が困難となる。さらに量産法として押し出し成形法や射出成形法を適用した場合、成形圧力が高くなりクーラーやスクリーンの摩耗による汚染が増加し、この結果、良質のセラミックスが得られない。

【0003】また単一相YAG微粉末の製造方法としては、これまでにゾルゲル法や水酸化物沈澱法等が報告さ

れているが、透光性焼結体が得られる程度の焼結性は有していない。これは前駆体の沈澱粒子がゲル状の微細な粒子で、乾燥凝集の結果、仮焼時の粒子同士の焼き付きや粒成長が著しくなり、一次粒子の分散性が低下するためである。

【0004】この点を改善した例として、硫酸塩の直接分解法（特開昭59-207555号）や硫酸添加尿素法（特開平2-92817号公報）が開示されている。しかしながら硫酸塩の直接分解法では、分解生成する大量の亜硫酸ガスにより大気汚染が生じ、亜硫酸ガスの回収に膨大なコストが必要である。さらに硫酸根を大量に含むため、硫酸根の分解焼成温度を高くせざるを得ず、一次粒子の成長が著しくなる。このため、 MgO や SiO_2 の焼結助剤なしでは、良好な透光性焼結体が得られない。硫酸添加尿素法の場合は、焼結助剤を用いることなく、透光性焼結体が製造可能である。即ちこの方法では、凝集が少なく分散性が良い易焼結性の原料粉末が得られる。しかしこの沈澱は硫酸塩を含むため、分解焼成時の亜硫酸ガスによる環境問題が生じる。

【0005】

【発明の課題】本発明は、硫酸を用いずに、透光性YAG焼結体の原料として有用な、凝集が少なく分散性が良い易焼結性のYAG原料粉末を製造することを目的とする。

【0006】

【発明の構成】本発明は、イットリウム塩とアルミニウム塩との混合比がガーネット組成となるように混合した鉍酸塩の水溶液を、尿素で中和して沈澱を生成させ、得られた沈澱を仮焼してイットリウムアルミニウムガーネット原料粉末とする方法において、前記鉍酸塩水溶液中に、有機ヒドロキシ酸及びその前駆体からなる群の少なくとも一員の物質を含有させたことを特徴とする。

【0007】ここに有機ヒドロキシ酸とはカルボン酸基と水酸基とを有する有機化合物で、例えば乳酸や酒石酸、クエン酸、グリセリン酸がある。そして用いる物質はこれらの有機ヒドロキシ酸に限らず、これらの塩や酸無水物のアミド等でも良い。しかし水溶性で、沈澱形成時に最初からヒドロキシ酸やその塩として存在する物質が好ましく、このため有機ヒドロキシ酸あるいはその塩が好ましい。なお塩の形態は沈澱中への異種金属イオンの混入を避けるため、アンモニウム塩が特に好ましい。

【0008】好ましくは、前記有機ヒドロキシ酸及びその前駆体からなる群の少なくとも一員の物質の濃度を、イットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計濃度に対するモル比で0.1～5.0倍とする。この範囲でアルミニウムやイットリウムの加水分解速度を適切な値にすることができ、特に焼結性の高いイットリウムアルミニウムガーネット原料粉末が得られる。

【0009】

【発明の作用と効果】本発明の作用と効果とを説明す

る。本発明では尿素法による沈澱の形成に際して、有機ヒドロキシ酸あるいはその前駆体、即ち反応時に分解して有機ヒドロキシ酸として作用する物質を、イットリウム塩とアルミニウム塩との混合物からなる鉍酸塩の水溶液中に存在させる。有機ヒドロキシ酸やその前駆体の作用は必ずしも明らかではないが、有機ヒドロキシ酸とアルミニウムイオンないしイットリウムイオンとの間で可溶性のキレートが生成し、これによってアルミニウムないしイットリウムの加水分解速度が低下するものと考えられる。そして加水分解速度が低下すれば、沈澱核の発生量が低下し、個々の沈澱粒子の粒成長が進み、水洗や汙過が容易で、沈澱粒子相互の接触が少ないため扱い易い沈澱となると考えられる。

【0010】そしてこのような沈澱では、沈澱が粒状であるため、仮焼時の二次粒子成長を抑制して、凝集性が低く分散性に優れた易焼結性のイットリウムアルミニウムガーネット微粉末となると考えられる。

【0011】有機ヒドロキシ酸やその前駆体としては、前記のように有機ヒドロキシ酸自体やそのアンモニウム等の塩が好ましく、特に好ましくは乳酸や酒石酸、及びこれらのアンモニウム等の塩の一員の物質とする。有機ヒドロキシ酸やその前駆体、(以下単に「有機ヒドロキシ化合物」)の濃度は、アルミニウムイオンやイットリウムイオンとのキレート形成を促進して沈澱核の発生を遅らせるために、アルミニウムイオンとイットリウムイオンの合計量に対するモル比で、0.1倍量以上が好ましい。また有機ヒドロキシ化合物が多すぎると、可溶性の金属キレート錯体が安定に生成し、金属イオンの加水分解が完結しなくなるため、5.0倍量以下が好ましい。特に乳酸やその塩の場合1.5～3.5倍量、酒石酸やその塩の場合0.5～1.0倍量が好ましい。

【0012】この発明で得られる粒子状沈澱は、硫酸添加尿素法によって得られる粒子状沈澱とほぼ同等で、汙過、水洗性は遜色はない。また沈澱改質剤として硫酸ではなく有機物を用いるため、仮焼時の分解生成物は炭酸ガスと水で、亜硫酸ガスの発生がなく、作業環境及び大気汚染の問題が格段に改善される。

【0013】沈澱の形成に際しては、例えばイットリウムとアルミニウムの塩酸や硝酸等の鉍酸塩を水に溶解した後、例えば金属イオン濃度が0.005～1.0mol/LとなるようにYAG組成に合わせて混合する。金属イオン濃度が1.0mol/Lより高い場合、沈澱生成時の粒子同士の接触が増加するため、仮焼時に粒子同士の焼き付きが生じ、分散性が低い粉末となる。またこれより低い場合には、特に問題はないが、生産性が低下するので0.005mol/L以上が好ましい。

【0014】この溶液に、尿素と、好ましくは金属イオンに対するモル比で0.1～5.0倍量の、乳酸あるいは酒石酸やその塩等の有機ヒドロキシ化合物を添加し、混合溶液とする。乳酸塩や酒石酸塩としては、例えば乳酸

アンモニウム、乳酸ナトリウム、乳酸リチウム、乳酸マグネシウム、酒石酸アンモニウム、酒石酸水素アンモニウム、酒石酸ナトリウム等が挙げられるが、これらに限定するものではない。

【0015】上記の混合溶液を、70～100℃で攪拌下数時間反応させる。尿素は加熱によりアンモニアと炭酸ガスに分解し、これによってアルミニウムとイットリウムが水酸化物や炭酸塩あるいは塩基性炭酸塩として沈澱する。混合溶液のpHが4.0程度まで上昇すると最初にアルミニウムの沈澱が生成し始め、さらにpHが上昇するとイットリウムの沈澱が生成する。pHの上昇は添加尿素量、有機ヒドロキシ化合物量並びに反応温度により制御でき、これらの制御により0.02～0.5 μ mの間で任意の平均粒径を持つ沈澱を生成できる。尿素は反応溶液中の酸を中和し金属イオンを加水分解するのに必要な量があればよく、少なすぎると金属イオンの加水分解が不完全で、また加水分解反応に時間がかかる。尿素量が多すぎても特に問題はないが、不経済である。これらのため金属イオンの合計量に対するモル比で、尿素は4～10倍量が適当である。

【0016】反応温度が70℃以下では尿素の加水分解が起こらず、反応温度は70℃以上で反応液の沸点以下であれば良い。好ましくは反応終了後、室温まで冷却した後、沈澱の水洗と汉過を数回繰り返す。これによって沈澱中の無関係陰イオン、例えば塩素イオンや硝酸イオンを2000wtppm以下まで除去し、仮焼時の二次粒子成長を防止する。なお、洗浄が不十分で無関係陰イオンが沈澱中に含まれていると、仮焼時に粒子同士の焼き付きが生じる。得られた沈澱を例えば乾燥した後、例えば650℃以上の温度で仮焼してYAG粉末を得る。かくして得られたYAG粉末は微粉末で、凝集が少なく分散性に優れた透光性YAGの原料粉末となる。

【0017】本発明では、透光性YAGセラミックスの原料として有用な、凝集が少なく、分散性の良い、焼結性に優れたYAGの微粉末を簡単にかつ低コストで製造できる。また硫酸を用いないので、作業環境や大気汚染の問題を改善できる。以下に実施例を説明するが、これらに限定されるものではない。

【0018】

【実施例1】1mol/LのYCl₃水溶液600mlと1mol/LのAlCl₃水溶液1000mlを5Lビーカーにとり、尿素及び乳酸アンモニウムをそれぞれ金属イオンの合計量に対するモル比で、10倍量並びに2倍量添加した。この混合溶液を95℃に加熱し、3.5時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後、汉過、水洗を7回繰り返して、無関係陰イオン濃度が2000wtppm以下の沈澱を得た。

【0019】このアモルファス沈澱を空气中120℃で乾燥した後、空气中で1250℃で2時間仮焼することにより、分散性に優れたYAG原料粉末が得られた。得

られたYAG原料粉末2gを、20φ金型を用いて100kg/cm²の圧力で一次成形した後、1.5Ton/cm²の圧力でCIP成形（静水圧成形）し、1670℃にて3時間真空焼結した。得られた焼結体の密度をアルキメデス法で測定すると、4.55g/cm³と理論密度に達しており、両面を鏡面研磨して2mm厚の試料とし、波長600nmでの光直線透過率を測定すると58%であった。

【0020】

【実施例2～13】操作は実施例1と同様として、金属イオン濃度、有機ヒドロキシ酸（いずれもアンモニウム塩として添加）の種類及び添加量、仮焼温度を種々変更してYAG原料粉末を作製した。各試料の調製条件を表1に示す。また仮焼後の一次粒子径（平均粒径）や、1670℃で真空焼結後の密度と光直線透過率とを表2に示す。表1、表2から、本発明では、透光性の良好なY

AG焼結体用の原料粉末が得られることが分かる。また乳酸アンモニウムを用いた実施例2～実施例9で、光直線透過率が高いのは、乳酸アンモニウムと金属イオンとのモル比を1.5～3.5とした実施例3, 4, 5, 7, 8である。また酒石酸アンモニウムを用いた実施例10～13で、光直線透過率が高いのは、酒石酸アンモニウムと金属イオンとのモル比を0.5～1.0とした実施例10, 11である。

【0021】各比較例では、有機ヒドロキシ化合物を用いたにもかかわらず、1670℃焼結では透明なYAG焼結体が得られなかった。このことから、有機ヒドロキシ化合物量が金属イオンとのモル比で0.1倍未満あるいは5.0倍超の場合、焼結温度をより高める等の対策が必要であることが分かる。

【0022】

【表1】

表1 試料の調製条件*

	ヒドロキシ酸 (アンモニウム塩)	金属イオン濃度 /(mol/L)	ヒドロキシ酸/金属 (モル比)	仮焼温度 (℃)
実施例2	乳酸	0.05	0.5	1250
実施例3	乳酸	0.05	1.5	1250
実施例4	乳酸	0.05	2.0	1250
実施例5	乳酸	0.05	3.5	1250
実施例6	乳酸	0.05	5.0	1250
実施例7	乳酸	0.1	1.5	1300
実施例8	乳酸	0.1	3.5	1300
実施例9	乳酸	0.1	5.0	1300
実施例10	酒石酸	0.05	0.5	1250
実施例11	酒石酸	0.05	1.0	1250
実施例12	酒石酸	0.05	3.0	1250
実施例13	酒石酸	0.05	5.0	1250
比較例1	乳酸	0.05	0.05	1250
比較例2	乳酸	0.05	7.5	1250
比較例3	乳酸	0.05	10.0	1250
比較例4	乳酸	0.1	0.05	1300
比較例5	乳酸	0.1	10.0	1300
比較例6	酒石酸	0.05	0.05	1150
比較例7	酒石酸	0.05	7.5	1250

- * 有機ヒドロキシ酸はいずれもアンモニウム塩として添加、
金属イオン濃度はイットリウムイオンとアルミニウムイオンとの合計濃度、
金属イオンの添加形態はいずれも塩化物塩、
尿素は金属イオンの合計に対するモル比で10倍量添加、
沈澱形成後にろ過と水洗をいずれも7回繰り返し、無関係陰イオン濃度を2000wtppm以下に低下、
仮焼雰囲気は空気。

【0023】

【表2】

表2 セラミック特性*

一次粒子径 (μm)	焼結密度 (g/cm ³)	光直線透過率 (%)
---------------	------------------------------	---------------

実施例2	0.19	4.55	45.2
実施例3	0.21	4.55	59.6
実施例4	0.29	4.55	66.3
実施例5	0.34	4.55	64.1
実施例6	0.35	4.55	45.1
実施例7	0.28	4.55	57.5
実施例8	0.33	4.55	63.2
実施例9	0.37	4.55	46.7
実施例10	0.20	4.55	60.4
実施例11	0.27	4.55	68.2
実施例12	0.33	4.55	54.1
実施例13	0.36	4.55	40.1
比較例1	0.11	4.53	0
比較例2	0.43	4.49	0
比較例3	0.46	4.45	0
比較例4	0.16	4.54	0
比較例5	0.50	4.41	0
比較例6	0.02	4.02	0
比較例7	0.44	4.48	0

- * 粒子径はTEM観察により評価。
焼結条件は真空中1670℃×3時間。
理論密度 4.55 g/cm³.
光直線透過率は波長600nmにて測定。